

特許公報

昭53-12541

⑪Int.Cl.²C 08 L 53/04
C 08 K 5/04
C 08 K 5/09
C 08 K 5/54

識別記号 ⑫日本分類

25(1)D 81
25(1)A 232

⑬内整理番号

6779-45
7144-48

⑭公告

昭和53年(1978)5月1日

発明の数 1

(全5頁)

1

2

⑩熱安定性オルガノポリシロキサン組成物

⑪特 願 昭 4 9 - 1 3 9 6 2 2
 ⑫出 願 昭 4 9 (1 9 7 4) 1 2 月 6 日
 公 開 昭 5 1 - 6 6 3 4 4
 ⑬発明者 岸本圭一
 市原市青葉台3の5の14
 同 幸田好順
 千葉市穴川1の8の40
 同 佐々木正作
 市原市有秋台西1の6
 同 鈴木正彦
 同所
 ⑭出願人 トーレ・シリコーン株式会社
 東京都中央区日本橋室町2の8
 ⑮代理人 東レ株式会社

⑯特許請求の範囲

1 オルガノポリシロキサン[1]オルガノシロキサン単位3個以上を含むアルカリ金属シラノレートと有機カルボン酸リウム塩との反応生成物または塩化セリウムとの反応生成物および[2]ジルコニウム、チタン、鉄の有機カルボン酸塩またはアルコキ化合物のうちから選ばれた1種以上の化合物を、配合した熱安定性オルガノポリシロキサン組成物。

発明の詳細な説明

本発明は熱安定性および保存安定性を改良したオルガノポリシロキサン組成物に関するものであり、さらに詳しくは、オルガノポリシロキサンに1オルガノシロキサン単位3個以上を含むアルカリ金属シラノレートと有機カルボン酸セリウム塩または塩化セリウムとの反応生成物と2後記する有機金属化合物とを配合することを特徴とする特に熱安定性および保存安定性において優れた作用効果を示すオルガノポリシロキサン組成物に関する

る。

オルガノポリシロキサン組成物の熱安定性を改良するため従来より鉄、ジルコニウム、セリウム、マンガン、ニッケルなどの無機塩を配合すること5は、よく知られており特にセリウムに関してはたとえば特公昭36-6189(日本特許第283,598号)、特公昭43-16304(日本特許第535,121号)においてセリウムの酸化物もしくは水酸化物や芳香族カルボン酸塩をオ10ルガノポリシロキサンに配合することが知られているが、これらの金属塩はいずれもオルガノポリシロキサンと相溶性がないため一部のオルガノポリシロキサンと予備混合してペースト状にするか、または溶媒を用いて溶液状にしてオルガノポリシ15ロキサンに配合せねばならず、またそのような補助的な手段によつてもなおオルガノポリシロキサン中の分散が不均一か不充分であつて熱安定化効果の損失を招くことがしばしば経験された。特に比較的低粘度のオルガノポリシロキサン液体を20前記のような無機または有機のセリウム塩の配合によつて熱安定化しようとする場合、上記の欠点は一層顕著でありセリウム塩の分離沈析のため事業上の目的を達成しえない。この欠点を改良するため米国特許第3,008,901号では特定のセリウム錠塩を微量のSiH結合を含むオルガノポリシロキサン液体と芳香族炭化水素溶液中で280~290°Cにおいて空気を吹込みながら1~4時間加熱することによつてセリウムをオルガノポリシロキサン中に部分的に溶解ないしコロイド状に分散させ、熱安定化組成物を形成せしめる方法が提案されている。しかしながらこの方法によつても、オルガノポリシロキサンに相溶するセリウムは極めて微量であり、また反応条件の変動により組成物中のセリウム含有量を一定の水準に保つことが困難であるとともにこのような組成物を大量に製造する場合においては、工業的に極めて不利な方

法といわねばならない。

上述の従来技術の欠点を改良するため本発明者は先に有機カルボン酸セリウム塩とアルカリ金属シラノレートとの反応生成物、および塩化セリウムとアルカリ金属シラノレートとの反応生成物がオルガノポリシロキサンに対して優れて優れた相溶性を持つことを認め、これらをオルガノシロキサンに配合することにより新規な熱安定性オルガノポリシロキサン組成物を提供しうることを述べたが、これらの組成物では室温で長時間保存した場合、あるいは高温で使用中にセリウムが部分的に分離沈析して組成物の透明性および熱安定性を損うそれがたつたので、本発明においてはさらに上記の組成物に鉄、チタン、ジルコニウムの有機カルボン酸塩またはアルコキシ化合物を配合することにより前記反応生成物自体の安定性を増大させ、ひいこは組成物の熱安定性および保存安定性を相乘的に向上させることを見出したのである。

すなわち、本発明の組成物はオルガノポリシロキサンに1オルガノシロキサン単位3個以上を含むアルカリ金属シラノレートと有機カルボン酸セリウム塩との反応生成物または塩化セリウムとの反応生成物および2鉄、チタン、ジルコニウムの有機カルボン酸塩または、アルコキシ化合物のうちから選ばれた1種以上の化合物を配合することを特徴とする。

本発明で用いられるオルガノポリシロキサンとしては実質的にジオルガノシロキサン単位からなる重合体で有機基とケイ素原子との比率が1.98:1:1であるのが通常である。有機基としてはメチル基、エチル基、ブロピル基、フルオロブロピル基、エニル基、ビニル基などから選ばれるのが普通であり、それらが所望の比率で混在していてもよい。またこれらのオルガノポリシロキサンの末端基は、通常水酸基、トリアルキルシリル基、アルコキシ基もしくはビニル基などである。本発明のオルガノポリシロキサンの粘度については、本発明の広汎な実用性から特に制約がなく目的や用途に応じた任意の粘度が選択できる。

本発明の前記(1)成分を合成するために用いられるアルカリ金属シラノレートとしてたとえばカリウムシラノレート、ナトリウムシラノレートがあ

り、このようなアルカリ金属シラノレートはたとえばW. T. Grubb, R. C. Ostoff, J. A. C. S., 77, 1405(1955)に記載されているような方法で合成することができるし、このようにして得られたオルガノポリシロキサン分子鎖の両末端にシラノレート基を持つアルカリ金属シラノレートをさらに直鎖状のオルガノポリシロキサンと反応させて分子鎖の一方の末端のみシラノレート基をもつアルカリ金属シラノレートを形成せしめるような方法も可能であり、かつまた本発明に好適に使用されうる。本発明の前記(1)成分を合成するために用いられる有機カルボン酸セリウムとしては芳香族炭化水素もしくは塩素化炭化水素に可溶性であることが必要であり2-エチルヘキサン酸セリウム、ナフテン酸セリウムなどがある。アルカリ金属シラノレートと有機カルボン酸セリウム塩との反応は、通常芳香族炭化水素もしくは塩素化炭化水素を溶媒とし、この溶媒の還流温度において行なわれる。

溶媒を留去した後(必要ならば生成した沈析物をろ過して)反応生成物は一般に液体状態で得られる。

アルカリ金属シラノレートと塩化ヒリウムとの反応はエタノール、イソプロピノール、ブタノールなどのアルコール、あるいはそれらにベンゼン、トルエンなどの芳香族化合物を混合したものを溶媒とし、室温ないし必要ならば還流温度まで加熱することによって反応させることができ、溶媒を留去した後(必要ならば生成した沈析物をろ過して)淡黄色の液体としての反応生成物を得ることができる。

なおこの場合、塩化セリウムは適当な脱水処理により無水の状態で反応させることができましい。

上記の両反応生成物の成分の一つであるアルカリ金属シラノレートのオルガノシロキサン単位の数および/または構造を配合すべきオルガノポリシロキサンの化学構造に適応して選択すれば上記両反応生成物はオルガノポリシロキサンに対して優めて高い相溶性を示す。

本発明で用いられる前記(2)成分としての有機カルボン酸の金属塩は一般式



(Mはジルコニウム、チタンまたは鉄、Rは一価炭化水素基、xはMの原子個数を表す。)で表

わされ、有機カルボン酸としてはたとえは2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸、オレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸等である。また金属アルコキシ化合物は一般式



(ここにMおよびxは前記のとおりであり、R'は一個炭化水素基を表わす。)で表わされ、R'はたとえはイソブロビル、ローブチル、ステアリル等である。このようにオルガノポリシロキサンに前記(1)成分および(2)成分を配合した組成物はオルガノポリシロキサンに前記(1)成分のみを配合した組成物に比して、相乗的に優れた熱安定性およびさらに保存安定性を発揮することができる。本発明の前記(1)成分中に含まれるセリウムの量は通常0.5～5重量%であるが、本発明の組成物を形成するに当りオルガノポリシロキサンに配合される上記成分(1)の量はセリウムとして本組成物の0.01～0.1重量%になるようにするのが普通であり多くの場合着色の極めて少い組成物が得られる。

また成分(2)の配合量は成分(1)と共にオルガノポリシロキサン中に均一に溶解させ保存安定性を発揮させるため、本組成物に含まれるセリウムとのモル比として0.5～2.0を配合することが必要である。

成分(2)において比較的着色の少ない金属化合物を選び着色の極めて少ない組成物を得ることができる。

さらに本発明の組成物に無機充填剤たとえばフュームシリカ、シリカエアロゲル、沈降性シリカ、30ケイソウ土、粉末石英を配合することも可能であり、あるいは金属性ケン、顔料などと混合してもよい。また無機充填剤とともに有機過酸化物加硫剤たとえば、ベンゾイルペーオキサイド、2,4-ジクロルベンゾイルペーオキサイド、1-ブチルペーオキサイドなどを配合するとかあるいは無機充填剤とともにケイ酸エステル、トリアセトキシシラン、トリオキシムシラン、メチル水素ボリシリコキサンなどの架橋剤と脂肪酸スズ塩あるいは白金化合物などの硬化触媒を配合することにより熱安定性の優れた熱硬化性あるいは室温硬化性シリコーンゴム組成物を形成することもできる。

以下実施例について説明する。

<試料I>の製造

W.T.Gruss,R.C.Ostof,Journal of the American Chemical Society 77 1405 (1955)に記載された方法によつて水酸化カリウムとヘキサメチルシクロトリシロキサンおよびオクタメチルシクロヘキサシロキサンから合成したカリウムシラノレート3.3gに25℃における粘度2.0センチストークスのジメチルポリシロキサン(両末端はトリメチルシリル基で封鎖)6.7gおよびヘキサメチルホスホルアミド0.3gを添加し窒素気流下で115℃において1時間反応させ、次いで脱水キシレン1.2gと2-エチルヘキサン酸セリウム1.6gを加え還流温度で2.5時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後トリメチルクロルシラン3gを添加して中和した。減圧下にキシレンを留去し生成した沈析物を汎別して淡黄色の液状反応生成物を得た。この反応生成物中のセリウム濃度は1.2重量%であった。この生成物1.00gに対し2-エチルヘキサン酸ジルコニウムのナフサ溶液(濃度5.3%)20.5部を添加しよく攪拌し均一に相溶させた。

<試料I>の製造

<試料I>の場合と同じ粘度2.0センチストークスのジメチルポリシロキサン1.20gに<試料I>のカリウムシラノレート6.0gとヘキサメチルホスホルアミド0.5gを添加し窒素気流下110℃で2時間反応させた。この反応混合物1.00gを1.50gのイソプロパノールに溶解した溶液に無水塩化セリウム2.5gのアルコール溶液(エタノール5.0gとイソプロパノール5.0gとの混合物)を搅拌しながら滴下する。この反応混合物を汎過した後、減圧下に40～50℃で溶液を留去する。汎液を再び汎過して生成した少量の沈析物を除去し淡黄色の液状反応生成物を得た。この反応生成物中のセリウム濃度は0.8重量%であった。この生成物1.00gに対しテトラブチルジルコネート2.2部を添加しよく攪拌し均一に相溶させた。

<試料II>の製造

L.H.Sommer,etal "Journal of the American Chemical Society" 68 2282 (1946)に記載されている方法によつて調整したナトリウム・トリメチルシラノレート7.0gをトルエン2.5gに溶解した溶液に<試料I>の製造で使用したものと同じジメチルポリシロキサン1.00gおよびジメチルホルムアミド6.7.5g

を添加し、105～110℃で3時間反応させた。反応混合物に無水塩化セリウム5.25gのn-ブタノール溶液(2.5ml)を攪拌しながら滴下する。この反応混合物を<試料II>の製造と同様に処理して淡黄色液状の反応生成物を得た。この反応生成物のセリウム濃度は1.7重量%であつた。この生成物100部に対してトラブナルチクホート4.1部を添加しよく攪拌し均一に相溶させた。

<試料IV>の製造

<試料III>の製造に用いたナトリウム・トリメチルシラノレート2.8gをトルエン10gに溶解放した溶液に<試料I>の製造で使用したものと同じジメチルポリシロキサン4.0gおよびジメチルホルムアミド2.7gを添加し1.05～1.10℃で3時間反応させた。反応混合物にキシレン6.5gおよび2-エチルヘキサン酸セリウム1.15gを加えて還流温度で3時間反応させた。室温まで冷却後トリメチルクロルシリランで中和した後、減圧下でキシレンおよびジメチルホルムアミドを留去した。生成した次析物を汎別して液状の反応生成物を得た。この反応生成物中のセリウムの濃度は1.3重量%であつた。この生成物100部に対し2-エチルヘキサン酸鉄のミネラルスピリット溶液(鉄濃度1.1%)4.7部を添加しよく攪拌し均一に相溶させた。

実施例 1

2ℓのビーカーに25℃における粘度100セントストークスのジメチルポリシロキサン1Kgを秤取し、これに<試料I>の調製物6.43gを混合したところ容易に均一に相溶して液状の反応生成物を得た。<試料I-B>

これらの<試料I-A>および<試料I-B>を器内温度100℃に調整した熱風循環式オーブン中に保持したところ<試料I-B>は8日後から白色沈殿物が生成し始めた。

これに対し<試料I-A>は17日後から白色沈殿物が生成し始めた。

実施例 2

2ℓのビーカーに25℃における粘度350セントストークスのジメチルポリシロキサン1Kgを

秤取し、これに<試料II>9.62gを混合したところ容易に均一に相溶した。<試料II-A>別に上記と同じ条件でジメチルポリシロキサン1Kgに<試料II>のテトラブチルジルコネートを加える前の反応生成物9.6gを混合し、均一透明な溶液を得た。<試料II-B>

これらの<試料II-A>および<試料II-B>を器内温度100℃に調整した熱風循環式オーブン中に保持したところ<試料II-B>は10日後から白色沈殿物が生成し始めた。

実施例 3

2ℓのビーカーに25℃における粘度350セントストークスのフェニルメチルジメチルポリシロキサン(フェニルメチルシロキサン単位6.0モル%)1Kgを秤取し、これに<試料III>4.52gを混合したところ容易に均一に相溶した。<試料III-A>

別に上記と同じ条件でフェニルメチルポリシロキサン1Kgに<試料III>のテトラブチルチクホートを加える前の反応生成物4.5gを混合し、均一透明な溶液を得た。<試料III-B>

これらの<試料III-A>および<試料III-B>を器内温度100℃に調整した熱風循環式オーブン中に保持したところ<試料III-B>は12日後から白色沈殿物が生成し始めた。

これに対し<試料III-A>は23日後から白色沈殿物が生成し始めた。

実施例 4

2ℓのビーカーに25℃における粘度100セントストークスのジメチルポリシロキサン1Kgを秤取し、これに<試料IV>5.9.3gを混合したところ容易に均一に相溶した。<試料IV-A>

別に上記と同じ条件でジメチルポリシロキサン1Kgに<試料IV>の2-エチルヘキサン酸鉄を加える前の反応生成物5.9gを混合し、均一透明な溶液を得た。<試料IV-B>

これらの<試料IV-A>および<試料IV-B>を20～23℃、相対湿度50～70%の室内に保持したところ<試料IV-B>は6.7日後から白色沈殿物が生成し始めた。

これに対し<試料IV-A>は115日後から白色沈殿物が生成し始めた。

実施例 5

300 mlのビーカーに25℃における粘度100センチストークスのジメチルポリシロキサン150gを秤取し、これに<試料I>の2-エチルヘキサン酸ジルコニウムを混合する前の反応生成物3.3gを添加したもの<試料C><試料I>の2-エチルヘキサン酸ジルコニウムを混合した調製物3.3gをえたもの<試料D><試料II>のテトラブチルジルコネートを混合する前の反応生成物4.8gを添加したもの<試料E><試料II>のテトラブチルジルコネートを混合した調製物4.8gを添加したもの<試料F><試料II>のテトラブチルチタノートを混合する前の反応生成物2.3gを添加したもの<試料G><試料II>のテトラブチルチタノートを混合したもの

*調製物2.3gを添加したもの<試料H>

<試料IV>の2-エチルヘキサン酸鉄を混合する前の反応生成物3.0gを添加したもの<試料I><試料IV>の2-エチルヘキサン酸鉄を混合したもの

5 調製物3.0gを添加したもの<試料J>何も加えないジメチルポリシロキサンそのもの<試料K>

以上合計9種の試料を用意した。これらの試料を器内温度250℃に調節した熱風循環式オーブン中で48時間加熱し粘度変化と重量減少を測定した。下表の結果のとおり明らかに成分(1)のみを添加したものより本発明の成分(1)と成分(2)の両方を添加したものの方がより優れた耐熱性を持つてゐる。

試 料	C	D	E	F	G	H	I	J	K
48時間加熱後の 粘度(25℃, CST)	131	11.2	120	106	122	108	129	11.8	24時間 でゲル化
重量減少(%)	6.5	3.8	4.8	2.6	5.0	3.3	6.7	5.5	17.0